PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2002-321302

(43)Date of publication of application: 05.11.2002

(51)Int.Cl.

B32B 9/00

B32B 27/00

GO2B

5/08 GO2B G02B 5/28

G02B 5/30

(21)Application number : 2001-129426

(71)Applicant: NIPPON ZEON CO LTD

(22) Date of filing:

26.04.2001

(72)Inventor: HATAKE KOTARO

(54) POLYMER RESIN LAMINATED MATERIAL CONTAINING ALICYCLIC STRUCTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a laminated material which is superior in bond strength, durability and an optical performance of a multilayer thin film.

SOLUTION: A layer (A) of which main component is SiOx (1≤x≤2) is formed on a molding composed of a polymer resin containing an alicyclic structure, and then a layer (B) of which main component is tantalum pentoxide is further formed on its surface.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

07.03.2006

[Date of sending the examiner's decision of

rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2002-321302 (P2002-321302A)

(43)公開日 平成14年11月5日(2002.11.5)

(51) Int.Cl. ⁷		識別記号	F I			วี	テーマコート*(参考)		
B 3 2 B	9/00		B 3 2 B	9/00		Α	2H042		
	27/00			27/00		A	2H048		
G 0 2 B	1/11		G 0 2 B	5/08		D	2H049		
	5/08			5/28			2K009		
	5/28		5/30				4 F 1 0 0		
		審査請求	未請求 請求	項の数5	OL	(全 10 頁)	最終頁に続く		
(21)出願番号		特願2001-129426(P2001-129426)	(71) 出願人		式会社				
(22) 出願日		平成13年4月26日(2001.4.26)	(72)発明者	東京都	千代田 太郎 佐野市	区丸の内2丁 小中町234番 #			
							最終頁に続く		

(54) 【発明の名称】 脂環式構造含有重合体樹脂積層体

(57) 【要約】

【課題】多層薄膜の密着強度、耐久性、及び光学性能に 優れた積層体を提供すること。

【解決手段】脂環式構造含有重合体樹脂からなる成形体上に、 $SiOx(1 \le x \le 2)$ を主成分とする層(A)を形成し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分とする層(B)を形成する。

【特許請求の範囲】

1

【請求項1】 脂環式構造含有重合体樹脂からなる成形 体上に、SiOx (1 $\leq x \leq 2$) を主成分とする層 (A)を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成分

I

とする層(B)を有することを特徴とする積層体。

【請求項2】 層(B) 中における五酸化タンタルの含 有量が50重量%以上である請求項1記載の積層体。

【請求項3】 層(B)の上に、さらに1層以上の無機 化合物層及び/又は有機化合物層を積層してなる請求項 1又は2記載の積層体。

【請求項4】 光学部品である請求項1乃至3記載の積 層体。

【請求項5】 金属反射膜を有する脂環構造含有重合体 樹脂成形体の該金属反射膜上に、SiOx (1≤x≤ 2) を主成分とする層(A) を有し、さらにその上に五 酸化タンタルを主成分とする層 (B) を有することを特 徴とする積層体。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、脂環式構造含有重 合体樹脂からなる積層体に関し、さらに詳しくは光学部 品として好適な積層体に関する。

[0002]

【従来の技術】樹脂成形体は、金属反射膜、反射防止 膜、及び波長選択透過膜などの各種光学薄膜を表面に形 成して光学部品として利用されている。光学部品には、 光学薄膜を何層にも積層して多層膜を形成し、高度な機 能を付与したものがある。このような光学部品では、樹 脂成形体と多層膜との密着強度が十分でないと、温度変 率の違いによって多層膜にマイクロクラックが発生した り、多層膜が樹脂成形体から剥離したりなどする。一般 に、プラスチック材料と多層膜との密着強度を高めるた めに、シリコン系樹脂をアンダーコート処理したり、成 形体上の第一層(基材と接する層)の材料としてSi O、SiO2、CeO2等を使用することが提案されて いる。

【0003】一方、熱可塑性ノルボルネン系樹脂などの 脂環式構造含有重合体樹脂は、透明性、耐熱性、低吸水 性などに優れ、光学部品の材料として注目されている。 しかし、熱可塑性ノルボルネン系樹脂成形体において は、シリコン系樹脂によるアンダーコート処理をしても アンダーコートが剥離しやすく、又、非球面レンズ等 の、寸法精度を求められる光学部品ではアンダーコート により形状が変化してしまうので適用ができなかった。 また、SiO、SiO2、CeO2を第一層目として真 空蒸着させ、その上に多層膜を形成しても、密着強度が 不十分であったり、温度変化のある環境下で使用すると 積層した光学膜にマイクロクラックが生じたりした。ま た、Ta2O5を主成分とする層を熱可塑性ノルボルネ

ン系樹脂基材上に直接形成して下地層とし、その上に多 層膜を形成することにより、該下地層と多層膜との密着 性に優れた光学部品が得られることが特開平6-312 467号公報に報告されている。しかし、熱可塑性ノル ボルネン系樹脂成形品表面にTa2O5の下地層を形成 すると、光学性能が低下し、全ての光学部品には適用で きなかった。

[0004]

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、多層 10 膜の密着性、耐久性、及び光学特性に優れた積層体を提 供することにある。

[0005]

【課題を解決するための手段】本発明者は、前記課題を 解決すべく鋭意検討した結果、熱可塑性ノルボルネン系 樹脂成形体の表面第一層目に酸化ケイ素を主成分とする 層を形成し、次いでその直上に五酸化タンタルを主成分 とする層を積層することによって、さらにその上に積層 した無機化合物薄膜等からなる多層膜の密着強度及び耐 久性が顕著に向上し、光学性能にも優れていることを見 出し、本発明を完成するに至った。

【0006】かくして本発明によれば、脂環式構造含有 重合体樹脂からなる成形体上に、SiOx (1≤x≤ 2) を主成分とする層(A) を有し、さらにその上に五 酸化タンタルを主成分とする層(B)を有することを特 徴とする積層体が提供される。また、本発明によれば、 層(B)中における五酸化タンタルの含有量が50重量 %以上である上記の積層体が、層(B)の上に、さらに 1層以上の無機化合物層及び/又は有機化合物層を積層 してなる上記の積層体が、光学部品である上記の積層体 化のある環境下においては多層膜と樹脂成形体の熱膨張 30 がそれぞれ提供される。さらに本第二発明によれば、金 属反射膜を有する脂環構造含有重合体樹脂成形体の該金 属反射膜上に、 $SiOx(1 \le x \le 2)$ を主成分とする 層(A)を有し、さらにその上に五酸化タンタルを主成 分とする層(B)を有することを特徴とする積層体が提 供される。

[0007]

【発明の実施の形態】本発明の積層体は、脂環式構造含 有重合体樹脂からなる基材上に、SiOx (1≤x≤ 2) を含む層(A) を有し、さらにその上に五酸化タン タルを主成分とする層(B)を有することを特徴とする ものである。

【0008】上記脂環式構造含有重合体樹脂は、重合体 の繰り返し単位中に脂環式構造を含有するものであり、 主鎖及び/または側鎖のいずれに脂環式構造を有してい てもよい。脂環式構造としては、シクロアルカン構造、 シクロアルケン構造などが挙げられるが、透明性の観点 からシクロアルカン構造が好ましい。脂環式構造を構成 する炭素原子数は、格別な制限はないが、通常4~30 個、好ましくは5~20個、より好ましくは5~15個 50 の範囲であると、透明性に優れる。脂環式構造含有重合

体中の脂環式構造を有する繰り返し単位の割合は、使用 目的に応じて適宜選択されればよいが、通常50重量% 以上、好ましくは70重量%以上、より好ましくは90 重量%以上である。脂環式構造含有重合体中の脂環式構 造を有する繰り返し単位の割合が過度に少ないと透明性 が低下し、好ましくない。なお、脂環式構造含有重合体 中の脂環式構造を有する繰り返し単位以外の残部は、格 別な限定はなく、使用目的に応じて適宜選択される。

【0009】こうした脂環式構造を含有する重合体樹脂 の具体例としては、(1) ノルボルネン系重合体、

(2)単環の環状オレフィン系重合体、(3)環状共役 ジエン系重合体、(4)ビニル脂環式炭化水素重合体、 及びこれらの水素添加物などが挙げられる。これらの中 でも、透明性の観点から、ノルボルネン系重合体水素添 加物、ビニル脂環式炭化水素重合体又はその水素化物な どが好ましく、ノルボルネン系重合体水素添加物がより 好ましい。

【0010】(1)ノルボルネン系重合体 本発明に使用されるノルボルネン系重合体は、例えば、 特開平3-14882号公報や、特開平3-12213 7号公報などに開示されている公知の重合体であり、具 体的には、ノルボルネン系モノマーの開環重合体、ノル ボルネン系モノマーと開環共重合可能なその他のモノマ ーとの開環共重合体、及びそれらの水素添加物、ノルボ ルネン系モノマーの付加重合体、ノルボルネン系モノマ ーと共重合可能なその他のモノマーとの付加型共重合体 などが挙げられる。これらの中でも、透明性の観点か ら、ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素添加物が 最も好ましい。

ロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン(慣用名:ノルボ ルネン)、5-メチルービシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプ トー2ーエン、5,5ージメチルーピシクロ〔2,2, 1] ーヘプトー2ーエン、5ーエチルービシクロ〔2, 2, 1] ーヘプトー2ーエン、5ーブチルービシクロ [2, 2, 1] ーヘプトー2ーエン、5ーヘキシルービ シクロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ーエン、5ーオクチ ルーピシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、5ー オクタデシルービシクロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ー エン、5-エチリデンービシクロ〔2, 2, 1〕-ヘプ 40 メチルーテトラシクロ〔4, 4, 1^{2} , 5, トー2ーエン、5ーメチリデンービシクロ〔2, 2, 1] ーヘプトー2ーエン、5ービニルービシクロ〔2, 2, 1] ーヘプトー2ーエン、5ープロペニルービシク ロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ーエン、

【0012】5ーメトキシーカルボニルービシクロ 〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、5ーシアノービシ クロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、5ーメチルー 5ーメトキシカルボニルービシクロ[2, 2, 1]ーへ プトー2ーエン、5ーメトキシカルボニルービシクロ

ボニルービシクロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ーエン、 5-メチルー5-エトキシカルボニルービシクロ[2, 2, 1] ーヘプトー2ーエン、ビシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー5ーエニルー2ーメチルプロピオネイト、ビ シクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー5ーエニルー2ーメチ ルオクタネイト、ビシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2 -エン-5, 6-ジカルボン酸無水物、5-ヒドロキシ メチルービシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、 5、6ージ(ヒドロキシメチル)ービシクロ〔2, 2. 10 1] -ヘプト-2-エン、5-ヒドロキシーi-プロピ ルービシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、ビシ クロ〔2, 2, 1〕 ーヘプトー2ーエン、5, 6ージカ ルボキシービシクロ〔2, 2, 1〕 - ヘプト-2-エ ン、ビシクロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ーエンー5, 6-ジカルボン酸イミド、5-シクロペンチルービシク ロ〔2, 2, 1〕ーヘプトー2ーエン、5ーシクロヘキ シルービシクロ〔2, 2, 1〕 -ヘプトー2-エン、5 ーシクロヘキセニルービシクロ〔2, 2, 1〕 ーヘプト -2-エン、5-フェニルービシクロ〔2, 2, 1〕-*20* ヘプトー2ーエン、

[0013]トリシクロ $[4, 3, 1^2, 5]$ 01.6〕 ーデカー3, 7ージエン(慣用名ジシクロペ ンタジエン)、トリシクロ〔4, 3, 1^{2, 5}, 0 ^{1,6}] ーデカー3ーエン、トリシクロ〔4,4,1 ^{2, 5}, 0^{1, 6}] ーウンデカー3, 7ージエン、トリ シクロ $[4, 4, 1^{2,5}, 0^{1,6}]$ ーウンデカー 3, 8-ジェン、トリシクロ [4, 4, 1^{2, 5}, 0]1, 6] ーウンデカー3ーエン、テトラシクロ [7, 【0011】 ノルボルネン系モノマーとしては、ビシク 30 2, 4,6-11-テトラエン(1,4-メタノ-1, 4, 4 a, 9 a - テトラヒドロフルオレンともいう)、 テトラシクロ [8, 4, 1^{11, 14}, 0^{1, 10}, 0 ラエン(1, 4-メタノー1, 4, 4a, 5, 10, 1 Oa-ヘキサヒドロアントラセンともいう)、 [0014] テトラシクロ $[4, 4, 1^{2}, 5, 1]$ 7,10,0]ードデカー3ーエン (テトラシクロドデ センともいう)、8-メチルーテトラシクロ〔4、4、 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0] ードデカー3ーエン, 8-1^{7,10},0]ードデカー3ーエン、8ーエチルーテ トラシクロ $[4, 4, 1^{2}, 5, 1^{7}, 1^{0}, 0]$ ード デカー3ーエン、8ーメチリデンーテトラシクロ〔4, 4, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0] ードデカー 3 ーエン、 8 -エチリデン-テトラシクロ $[4, 4, 1^{2}, 5, 1]$ ^{7,10},0]ードデカー3ーエン、8ービニルーテト ラシクロ [4, 4, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0] ードデ カー3ーエン、8ープロペニルーテトラシクロ〔4. 4, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0] ードデカー3ーエン、 [2, 2, 1] -ヘプト-2-エン、5-エトキシカル 50 【0015】8-メトキシカルボニルーテトラシクロ

 $[4, 4, 1^{2}, 5, 1^{7}, 1^{0}, 0] - FFD - 3 -$ エン、8-メチル-8-メトキシカルボニルーテトラシ クロ〔4, 4, 1^{2, 5}, 1^{7, 10}, 0〕 ードデカー 3-エン、8-ヒドロキシメチルーテトラシクロ〔4, 4, 1^{2} , 5, 1^{7} , 1^{0} , 0] - $| \vec{r} \vec{p} - 3 - \vec{x} \vec{v}$. 8 ーカルボキシーテトラシクロ [4, 4, 1^{2, 5}, 1 ^{7,10},0]ードデカー3ーエン、8ーシクロペンチ ルーテトラシクロ [4, 4, 12, 5, 17, 10, 0] ードデカー3ーエン、8ーシクロヘキシルーテトラ シクロ $[4, 4, 1^{2,5}, 1^{7,10}, 0]$ ードデカ -3-エン、8-シクロヘキセニルーテトラシクロ $[4, 4, 1^{2}, 5, 1^{7}, 1^{0}, 0] - FFD - 3 -$ エン、8-フェニルーテトラシクロ〔4, 4, 12, 5, 17, 10, 0] ードデカー3ーエン、ペン タシクロ〔6, 5, 11, 8, 13, 6, 02, 7, 0 9,13] ーペンタデカー3,10ージエン、ペンタシ **Д** [7, 4, 1^{3, 6}, 1^{10, 13}, 0^{1, 9}, 0 2,7] ーペンタデカー4,11-ジエンなどが挙げら れる。これらのノルボルネン系モノマーは、それぞれ単 独であるいは2種以上組み合わせて用いられる。

【0016】これらノルボルネン系モノマーの開環重合 体、またはノルボルネン系モノマーと開環共重合可能な その他のモノマーとの開環共重合体は、モノマー成分 を、開環重合体触媒の存在下で重合して得ることができ る。たとえば、開環重合触媒としては、例えば、ルテニ ウム、ロジウム、パラジウム、オスミウム、イリジウ ム、白金などの金属のハロゲン化物、硝酸塩またはアセ チルアセトン化合物と、還元剤とからなる触媒系、ある いは、チタン、バナジウム、ジルコニウム、タングステ ン、モリブデンなどの金属のハロゲン化物またはアセチ 30 好ましくは50:50~97:3、より好ましくは7 ルアセトン化合物と、有機アルミニウム化合物とからな る触媒系を用いられる。重合反応は溶媒中または無溶媒 で、通常、-50℃~100℃の重合温度、0~50k g/cm²の重合圧力で行われる。ノルボルネン系モノ マーと開環共重合可能なその他のモノマーとしては、例 えば、特開昭64-66216号公報に開示されている シクロヘキセン、シクロヘプテン、シクロオクテンなど の単環の環状オレフィン系単量体などを挙げることがで きる。

【0017】ノルボルネン系モノマーの開環重合体水素 40 添加物は、通常、上記開環重合体の重合溶液に、水素添 加触媒を添加し、水素添加することにより得ることがで きる。水素添加触媒としては、特に限定されないが、通 常、不均一系触媒や均一系触媒が用いられる。

【0018】ノルボルネン系モノマー、またはノルボル ネン系モノマーと共重合可能なその他のモノマーとの付 加(共)重合体は、例えば、モノマー成分を、溶媒中ま たは無溶媒で、チタン、ジルコニウム又はバナジウム化 合物と、有機アルミニウム化合物とからなる触媒系の存 在下で、通常、-50℃~100℃の重合温度、0~5 50 場合はトルエン溶液)のゲル・パーミエーション・クロ

Okg/cm²の重合圧力で(共)重合させる方法によ り得ることができる。

【0019】共重合可能なその他のモノマーとしては、 例えば、エチレン、プロピレン、1ーブテン、1ーペン テン、1-ヘキセン、3-メチル-1-ブテン、3-メ チルー1ーペンテン、3ーエチルー1ーペンテン、4ー メチルー1ーペンテン、4ーメチルー1ーヘキセン。 4, 4-ジメチルー1-ヘキセン、4, 4-ジメチルー 1ーペンテン、4ーエチルー1ーヘキセン、3ーエチル 10 -1-ヘキセン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデ セン、1ーテトラデセン、1ーヘキサデセン、1ーオク タデセン、1-エイコセンなどの炭素数2~20のα-オレフィン;シクロプテン、シクロペンテン、シクロへ キセン、3,4-ジメチルシクロペンテン、3-メチル シクロヘキセン、2-(2-メチルブチル)-1-シク ロヘキセン、シクロオクテン、3a, 5, 6, 7a-テ トラヒドロー4, 7ーメタノー1Hーインデンなどのシ クロオレフィン; 1, 4ーヘキサジエン、4ーメチルー 1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジ 20 エン、1,7-オクタジエンなどの非共役ジエン;など が用いられる。これらの中でも、αーオレフィン、特に エチレンが好ましい。

【0020】これらの共重合可能なその他のモノマー は、それぞれ単独で、あるいは2種以上を組み合わせて 使用することができる。ノルボルネン系モノマーと共重 合可能なその他のモノマーとを付加共重合する場合は、 付加共重合体中のノルボルネン系モノマー由来の繰り返 し単位と共重合可能なその他のモノマー由来の繰り返し 単位との割合が、重量比で通常30:70~99:1、 0:30~95:5の範囲となるように適宜選択され る。

【0021】(2) 単環の環状オレフィン系重合体 単環の環状オレフィン系重合体としては、例えば、特開 昭64-66216号公報に開示されているシクロヘキ セン、シクロヘプテン、シクロオクテンなどの単環の環 状オレフィン系単量体の付加重合体を用いることができ る。

【0022】 (3) 環状共役ジエン系重合体 環状共役ジエン系重合体としては、例えば、特開平6-136057号公報や特開平7-258318号公報に 開示されているシクロペンタジエン、シクロヘキサジエ ンなどの環状共役ジエン系単量体を1,2一または1, 4 一付加重合した重合体及びその水素添加物などを用い ることができる。

【0023】本発明で使用されるノルボルネン系重合 体、単環の環状オレフィン系重合体、または環状共役ジ エン系重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択さ れるが、シクロヘキサン溶液(重合体樹脂が溶解しない

マトグラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチ レン換算の重量平均分子量で、通常5,000~50 0,000、好ましくは8,000~200,000、 より好ましくは10,000~100,000の範囲で あるときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性とが 高度にバランスされて好適である。

【0024】(4)ビニル脂環式炭化水素重合体 ビニル脂環式炭化水素重合体としては、例えば、特開昭 51-59989号公報に開示されているビニルシクロ ヘキセン、ビニルシクロヘキサンなどのビニル脂環式炭 化水素系単量体の重合体及びその水素添加物、特開昭 6 3-43910号公報、特開昭64-1706号公報な どに開示されているスチレン、αーメチルスチレンなど のビニル芳香族系単量体の重合体の芳香環部分の水素添 加物などを用いることができる。この場合、ビニル脂環 式炭化水素重合体やビニル芳香族系単量体と、これらの 単量体と共重合可能な他の単量体とのランダム共重合 体、プロック共重合体などの共重合体及びその水素添加 物であってもよい。ブロック共重合体としては、ジブロ ック、トリブロック、またはそれ以上のマルチブロック や傾斜ブロック共重合体など、特に制限はない。

【0025】本発明で使用されるビニル脂環式炭化水素 重合体の分子量は、使用目的に応じて適宜選択される が、シクロヘキサン溶液(重合体樹脂が溶解しない場合 はトルエン溶液) のゲル・パーミエーション・クロマト グラフ法で測定したポリイソプレンまたはポリスチレン 換算の重量平均分子量で、通常10,000~300, 000、好ましくは15,000~250,000、よ り好ましくは20,000~200、000の範囲であ 度にバランスされて好適である。

【0026】本発明で使用される脂環式構造含有重合体 樹脂のガラス転移温度(Tg)は、使用目的に応じて適 宜選択されればよいが、通常80℃以上、好ましくは1 00℃~250℃、より好ましくは120℃~200℃ の範囲である。この範囲において、耐熱性と成形加工性 とが高度にバランスされ好適である。

【0027】本発明においては、上記脂環構造含有重合 体樹脂に必要に応じて、酸化防止剤、紫外線吸収剤、耐 候安定剤、耐光安定剤、及び熱安定剤などの安定剤;有 40 機フィラーや無機フィラーなどの充填剤;染料や顔料な どの着色剤;近赤外線吸収剤、可塑剤、滑剤、帯電防止 剤、難燃剤、樹脂や軟質重合体などの添加剤を配合する ことができる。これらの添加剤は、単独であるいは2種 以上を組み合わせて用いることができ、その添加量は本 発明の目的を損ねない範囲で適宜選択される。

【0028】本発明においては、上記脂環式構造含有重 合体樹脂を各種形状に成形し、得られた成形体の少なく とも1面に、SiOx (1 $\leq x \leq 2$)を主成分とする層 (A)を形成し、次いでその上に五酸化タンタルを主成 50

分とする層(B)を形成する。成形体は、板状、レンズ 形状、ディスク状、フィルム又はシート状、プリズム状 などの、光学部品等として好適な各種形状に成形して使 用することができる。成形方法としては、射出成形法、 押出成形法、プレス成形法などの加熱溶融成形法、及び キャスト成形法などの溶液を用いた成形法のいずれを用 いても成形することができる。

【0029】層(A)は、SiOx(1≤x≤2)を主 成分とするものであり、具体的には、SiO2を主成分 とするもの、SiOを主成分とするもの、SiOx(1 < x < 2)を主成分とするものなどが挙げられ、中でも 層(A) がSiOx(1<x<2) を主成分とする場合 には、SiO2を主成分とするものに比較して密着性が より向上し、反射防止膜においてはSiOを主成分とす るものよりも反射特性が向上して好ましい。層の形成に は、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリ ング法、イオンビームアシステッド法等が用いられ、一 殿に真空蒸着法が用いられる。

【0030】真空蒸着法の場合には、加熱源として抵抗 20 加熱又は電子銃を使用し、蒸着材料にはSiO2の顆粒 またはタブレットを使用する。蒸着時にはチャンバー内 に酸素ガスを導入してもよい。SiO及びSiOxを成 膜する場合は、加熱源として抵抗加熱又は電子銃を使用 し、蒸着材料にはSiOを使用する。蒸着時にはチャン バー内に酸素を8×10⁻⁵~5×10⁻³ Torr程 度まで導入しながらSiの酸化度(x)を調整して反応 性蒸着を行う。

【0031】スパッタリングの場合には、一般的なマグ ネトロンスパッタ装置が使用でき電源はDC電源又はR るときに、成形体の機械的強度、及び成形加工性とが高 30 F電源のいずれも使用することができる。ターゲットに はSiO2又はSi (シリコン) が使用でき、Siを使 用する場合には、Ar(アルゴン)ガスの他にO2(酸 素)ガスをチャンバー内に導入する。酸素ガスの導入量 によってSiの酸化度を調整し、SiOxのxの範囲を 1~2に制御することができる。層(A)の厚さは、通 常10~500nm、好ましくは30~300nm、よ り好ましくは50~200nmである。層(A) が薄す ぎると、多層膜の密着性が低下し、厚すぎると多層膜の 光学特性が低下する。

> 【0032】層(B)は、五酸化タンタルを主成分とす るものであり、好ましくはTa2O5を50重量%以 上、より好ましくは70重量%以上、最も好ましくは9 ○重量%以上含有する。Ta2O5の含有量が少ないと 多層膜の密着性及び耐久性が低下する。光学部品の種類 によっては、Ta2O5を主成分とする層は透明である 必要があり、そのために、TazOҕ以外の成分の含有 量は少ないことが好ましい。 Ta2O5以外の成分とし ては、ZrO2、CeO2、Y2O3、TiO2、Ti 3 O 5 、 S i O 、 N b 2 O 5 等が好ましい。

> 【0033】層の形成には、真空蒸着法、イオンプレー

ティング法、スパッタリング法、イオンビームアシステッド法等が用いられ、一般に真空蒸着法が用いられる。真空蒸着法においては、Ta2Osを含有する蒸発源を電子銃や抵抗加熱等で蒸発させて基材表面に蒸着させる。蒸着の条件は特に限定されず、一般の真空蒸着法に用いられる条件でよい。ただし、Ta2Osのみを蒸発源として電子銃や抵抗加熱等で蒸発させた場合には、蒸発したTa2Os中に酸素原子が不足したものが生じる場合があり、蒸着により形成された層が着色して光を吸収することがある。したがって、蒸発時にチャンバー内に酸素を導入して2×10⁻⁵~5×10⁻³Torr程度の圧力で蒸着させることにより、着色を低減させることができる。

【0034】蒸発源として、ZrO2含量が3~50重量%、より好ましくは10~40重量%、特に好ましくは20~35重量%である、Ta2O5とZrO2の混合物を用いると、蒸着膜が着色することがなく透明な膜が安定して得られる。なお、この場合、ZrO2はTa2O5より蒸発しにくいので蒸発源中のZrO2含有量より大幅に少ない含有量で蒸着膜中に存在する。したが20つてTa2O5とZrO2の混合物を用いてもTa2O5含有量が、通常は90重量%以上、好ましくは95重量%以上のものを容易に得ることができる。

【0035】層(B)の厚さは、通常5~500nm、 好ましくは10~300nm、より好ましくは15~2 00nmである。層(B)が薄すぎると多層膜の密着性 が低下し、厚すぎると光学特性の調整が困難となる。

【0036】層(A)、層(B)が順次形成された本発明の積層体は、五酸化タンタル層の上に、1層以上の無機化合物層及び/又は有機化合物層をさらに積層してなる多層膜を有していてもよい。本発明の積層体は、上記多層膜をさらに有する場合にも、層(A)及び層(B)を含めた多層膜の密着強度、耐久性、及び光学性能に優れることを特徴とする。

【0037】無機化合物としては、金属酸化物、無機酸 化物、金属硫化物、及び金属弗化物などが挙げられる。 金属酸化物の具体例としては、酸化アルミニウム、酸化 ビスマス、酸化セリウム、酸化クロム、酸化ユーロピウ ム、酸化鉄、酸化ルテニウム、酸化インジウム、酸化ラ ンタン、酸化モリブデン、酸化マグネシウム、酸化ネオ 40 ジム、酸化鉛、酸化プラセオジム、酸化サマリウム、酸 化アンチモン、酸化スカンプジウム、酸化スズ、酸化チ タン、一酸化チタン、三酸化二チタン、五酸化タンタ ル、酸化タングステン、酸化イットリウム、酸化ジルコ ニウム、酸化亜鉛などが挙げられる。その他の酸化物 (無機酸化物)の具体例としては、酸化ケイ素、一酸化 ケイ素などが挙げられる。金属硫化物の具体例として は、硫化亜鉛などが挙げられる。金属弗化物の具体例と しては、弗化アルミニウム、弗化バリウム、弗化セリウ ム、弗化カルシウム、弗化ランタン、弗化リチウム、弗 50

化マグネシウム、クリオライト、チオライト、弗化ネオジミウム、弗化ナトリウム、弗化鉛、弗化サマリウム、 弗化ストロンチウムなどが挙げられる。

10

【0038】上記無機化合物の層は、屈折率の異なるものを、通常2種類以上交互に積層して使用するのが光学性能を向上させる観点から好ましい。無機化合物層を形成する方法としては、真空蒸着法、イオンプレーティング法、スパッタリング法などの方法を用いることができるが、上記無機化合物を分散させた溶液を塗布した後に溶媒を除去する方法や、上記無機化合物からなるフィルム(単層フィルムでも積層フィルムでも可)を接着する方法などの方法を用いてもよい。

【0039】有機化合物層としては、アクリルモノマーの硬化層(紫外線硬化樹脂層など)、及びシリコーン硬化層などの、光学部品等の保護層等として用いられる層を積層することができる。

【0040】上記無機化合物層又は有機化合物層の1層の厚さは、5~500nm、好ましくは10~300nmである。

【0041】本第二発明は、金属反射膜を有する脂環構 造含有重合体樹脂成形体の該金属反射膜上にSiOx (1≤x≤2)を主成分とする層(A)を有し、さらに その上に五酸化タンタルを主成分とする層(B)を有す ることを特徴とする積層体である。この積層体によっ て、多層膜の密着性、耐久性、及び光学特性に優れた光 学部品を提供し得る第二の発明である。該積層体も、さ らに1層以上の無機化合物層及び/又は有機化合物層を 積層すれば高度な機能が付与された光学部品として好適 に使用できる。尚、脂環構造含有重合体樹脂成形体表面 に金属反射膜を形成する際には、その下地層として酸化 ケイ素を主成分とする層を形成してもよい。反射膜に用・ いる金属としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、 銀、金、白金、鉛などが挙げられる。本第二発明の積層 体中の各層の厚み、形成方法等は、第一発明と同様であ る。

【0042】以上のようにして、層(A)及び層(B)の上にさらに1層以上の無機化合物層及び/又は有機化合物層を積層して得られる多層膜は、反射防止膜、波長選択透過膜、偏光膜、反射膜、導電膜などとして機能させることができるので、得られた積層体は、レンズ、リズム、光ディスク、光学フィルター、ビームスプリッター、ミラー、導光板、液晶基板、偏光フィルム、位相差フィルム、反射防止フィルム(ARフィルム)などの光学部品として使用することができる。また、本発明の光学部品として使用することができる。また、本発明の光学部品として使用することができる。また、本発明の光学部品として使用することができる。また、本発明の光学の心とである。カート、ブリスターパッケージシートなどのパッケージート、ブリスターパッケージシートなどのパッケージ用のシート、ブリスターパッケージシートなどのパッケージ用のシート、ブリスターパッケージシートなどのパッケージル回路基板などの電気・電子部品用フィルムなどにも使用で

II

きる。

[0043]

【実施例】以下、本発明について、製造例、実施例、及 び比較例を挙げて、より具体的に説明するが、本発明の 範囲はこれらの例に限定されるものではない。これらの 例において、 [部] は、特に断りのない限り、重量基準 である。また、各種物性の測定法は、次の通りである。 【0044】(1) Tgは、示差走査熱量計(DSC 法)により測定した。

(2) 分子量は、特に記載しない限り、シクロヘキサン を溶媒とするゲルパーミエーションクロマトグラフィー (GPC)で測定されるポリイソプレン換算値として測 定した。

【0045】(3)光学薄膜の密着性は初期密着強度及 び耐久試験後の密着強度を碁盤目剥離試験を用い、以下 の方法で評価した。成形体(以降基材ということがあ る)に光学多層薄膜を蒸着したもの、及びそれを下記条 件により所定の時間耐久試験にかけたものを、常温で1 時間以上放置して試験片とした。試験片の中央1か所 に、カッターナイフを用いて、1mm間隔で100マス の碁盤目状の切り傷をつけた。切り傷をつけるときのカ ッターナイフの刃先は常に新しいものを用い、塗面に対 して35~45度の範囲で一定の角度を保つようにし た。切り傷は、塗膜を貫通して試験片の素地に届くよう に、切り傷1本につき約0.5秒間かけて等速で引い た。碁盤目の上に接着部分の長さが約50mmになるよ うにセロハン粘着テープ(JIS Z 1522に規定 するセロハン粘着テープで、粘着力2.94N/10m m以上のもの)を貼り付け、消しゴム (JIS S60 50に規定するもの)で擦ってテープを塗膜に完全に付 30 着させた。テープを付着させてから1~2分後に、テー プの一方の端を持って、塗面に直角に保ち、瞬間的に引 きはがした。

(評価法):切り傷によりできた正方形100マス中、 剝がれた正方形の数を評価した。剝がれが少ない(剝が れない)ほど密着性が良好と判断した。

【0046】(4)光学多層薄膜の耐久性は、以下の3 種の信頼性試験を行った後に密着強度を評価した。

- ① 高温試験:80℃、湿度50%、500時間
- 時間

③ 低温試験:-30℃、湿度10%、500時間 【0047】(5)光学性能は以下の方法により評価し た。日立製作所製分光光度計U4000を用い、積層体 の光線透過率を一定の入射角度にて測定した。同時に多 層薄膜の反射率を一定の入射角度で測定した。波長35 0~750 nmの波長範囲において上記測定を実施し た。

【0048】〔製造例1〕窒素雰囲気下、脱水したシク

チルエーテル 0. 15部、トリイソプチルアルミニウム 0.30部を室温で反応器に入れ混合した後、45℃に 保ちながら、8-エチルテトラシクロ[4.4.0.1 ^{2,5}.1^{7,10}]ードデカー3ーエン(以下、ET Dと略す) 30部、トリシクロ [4.3.0.

12

12.5] デカー3, 7ージエン (ジシクロペンタジエ ン、以下、DCPという) 170部および六塩化タング ステン0. 7%トルエン溶液40部を2時間かけて連続 的に添加し重合した。重合溶液にブチルグリシジルエー テル1.06部とイソプロピルアルコール0.52部を 加えて重合触媒を不活性化し重合反応を停止させた。

【0049】次いで、得られた開環重合体を含有する反 応溶液100部に対して、シクロヘキサン270部を加 え、さらに水素化触媒としてニッケルーアルミナ触媒 (日揮化学社製) 5部を加え、水素により50kgf/ cm²に加圧して撹拌しながら温度200℃まで加温し た後、4時間反応させ、ETD/DCP開環重合体水素 添加物を20%含有する反応溶液を得た。重合体中の各 ノルボルネン類の共重合比率を、重合後の溶液中の残留 ノルボルネン類組成(ガスクロマトグラフィー法によ る) から計算したところ、ETD/DCP=15/85 でほぼ仕込組成に等しかった。このETD/DCP開環 重合体水素添加物の、重量平均分子量(Mw)は31, 000、水素添加率は99.9%、Tgは100℃であ った。

【0050】(基材の成形) 製造例1で得られた開環重 合体水素添加物100部に、老化防止剤(吉富製薬社製 トミノックスTT)0. 5部と、軟質重合体(旭化成社 製タフテックH1052) O. 02部を添加し、2軸混 練機(東芝機械社製TEM-35B、スクリュー径37 mm、L/D=32、スクリュー回転数250rpm、 樹脂温度230°C、フィードレート10kg/時間) で混練して押し出し、ペレット化した。

【0051】上記ペレットを、80℃、4時間で加熱予 備乾燥を行った後、射出成形装置(ファナック株式会社 製の製品番号: $\alpha-100B$) を用いて、射出成形によ り、厚さ1mm、2インチの板を成形した。成形条件 は、金型温度70℃、シリンダー温度270℃とした。 【0052】 〔実施例1〕 製造例1で得られた基材の表

② 高温高湿度試験:温度60℃、湿度90%、500 40 面に、真空蒸着法により5層多層構造の光反射防止層を 形成した。膜構成は以下の通りである。

> 第1層:酸化ケイ素 (SiO2)層(層厚 (nd)= 0. $5 \lambda_0 : \lambda_0 = 5 30 nm$

第2層:五酸化タンタル(Ta2O5)と酸化ジルコニ ウム(ZrO2)の混合物層(Ta2O5含有量98重 量%以上:nd=0.053λo:以降混合物層と略記 する)

第3層: SiO2層 (nd=0. 077λo)

第4層:混合物層 (nd=0.445λο)

ロヘキサン500部に、1-ヘキセン0.82部、ジブ 50 第5層:SiO2層(nd=0.223λo) (基材側

から第1,2,3,4,5層の順序)

尚、各層の蒸着条件は以下の通りであった。

第1, 3, 5層: 5×10⁻⁵ torr、5オングスト ローム/sec

第2, 4層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ tor

 $r, 0.5 \sim 2 \pi \nu \sigma \lambda \rho - \Delta \rho s e c$

*蒸着温度はいずれも約40℃であった。

【0053】以上、得られた光反射防止層を有する積層 体の、該光反射防止層の密着性、耐久性、光学性能をそ れぞれ評価した。結果を表1に記載する。

14

[0054]

【表1】

					124 1			
	膜密着	耐ク	耐久試験後密		透透	3 率	反身	中率
	初期	高温	高温	低温	400nm	700nm	400nm	700nm
			高湿					
実施例	0/100	0/100	1/100	0/100	98.9%	99.15%	1.1%	0.85%
1								
実施例	0/100	0/100	0/100	0/100	98.8%	8.9%	1.2%	1.1%
2								
実施例	0/100	0/100	1/100	0/100	95%	10%	2.5%	90%
3								
実施例	0/100	0/100	1/100	0/100	97%	165	3.0%	84%
4								
奥施例	0/100	0/100	1/100	0/100	50%	50%	50%	50%
5						•		
実施例	0/100	1/100	1/100	0/100	935*1)	875	7.0%	13%
6					9%*2)	6%	91%	94%
実施例	0/100	0/100	1/100	0/100	_	-	91%	
7			04.00	0.14.00				
比較例	0/100	1/100	2/100	0/100	96.2%	98.6%	3.8%	1.4%

*1)上段:P偏光、*2)下段:S偏光

【0055】実施例3は45°入射で測定 実施例5はプリズム形状、45°入射で測定 実施例6はプリズム形状、45°入射で測定 実施例7は30°入射で測定

【0056】 [実施例2] 第1層をSiO2からSiO $x (x:1. 8\sim1. 9, nd=1. 506/\lambda_0=5$ 30 nm)、の層に変えた以外は、実施例1同様に5層 多層膜を形成して評価した。結果を表1に記載する。 【0057】〔実施例3〕基材上に、以下の膜構成で1 3層多層膜を形成して赤色反射ダイクロミラーを製造 ・し、実施例1同様の評価を行った。結果を表1に記載す る。

(膜構成)

第1層: SiO2層 (nd=0, 125λο:λο=7 25 n m

第2層:混合物層 (n d = 0. 270 lo)

第3層: SiO2層 (nd=0. 270λo)

第4, 6, 8, 10, 12層:混合物層 (nd=0.2 40 蒸着温度40℃ 50λο)

第5, 7, 9, 11層: SiO2層 (nd=0. 250 λo)

第13層: SiO2層 (nd=0.125λo) (蒸着条件)

SiO2層:5×10⁻⁵torr、5オングストロー A/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 0. 5~2オングストローム/sec 蒸着温度40℃

【0058】〔実施例4〕基材上に、以下の膜構成で1 7層多層膜を形成して近赤外線カットエッジフィルター を製造し、実施例1同様の評価を行った。結果を表1に 記載する。 (膜構成)

第1層: SiO2層 (nd=0. 125λo:λo=7 70 nm)

第2層:混合物層 (n d=0. 3375λo)

30 第3, 5, 7, 9, 11, 13, 15層: SiO2層 $(nd=0.250\lambda_0)$

第4, 6, 8, 10, 12, 14, 16層:混合物層 $(n d = 0. 250 \lambda_0)$

第17層: SiO2層 (nd=0. 125λ₀) (蒸着条件)

SiO2層:5×10⁻⁵ torr、5オングストロー・ A/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 0. 5~2オングストローム/sec

【0059】〔実施例5〕基材上に、以下の膜構成で1 7層多層膜を形成して、さらにその上に基材と同一形状 の板を接着してプリズム型ビームスプリッターを製造 し、実施例1同様の評価を行った。結果を表1に記載す る。尚、密着強度は多層膜上に前記の板を接着する前の 状態で評価し、光学性能は板を接着したプリズム形状の 状態で評価した (以下、実施零において同じ)。

【0060】 (膜構成)

第1層: SiO2層 (nd=0. 220λo:λo=5 50 80 nm)

第2層:混合物層 (nd=0.220lo)

第3,5層: SiO_2 層($nd=0.220\lambda_0:\lambda_0=580nm$)

第7, 9層: SiO2層 (nd=0. 280λo)

第11, 13層: SiO2層 (nd=0.340λo)

第15, 17層: SiO2層 $(nd=0.400\lambda_0)$

第4層:混合物層 (n d = 0. 220λo)

第6, 8層:混合物層 (nd=0.280λo)

第10, 12層:混合物層 (nd=0.340λo)

第14,16層:混合物層 (nd=0.400λo) (蒸着条件)

SiO2層: 5×10⁻⁵ torr、5オングストローム/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 0. 5~2オングストローム/sec

蒸着温度40℃

【0061】〔実施例6〕基材上に、以下の膜構成で2 1層多層膜を形成して、さらにその上に基材と同一形状 の板を接着して偏光ビームスプリッターを製造し、実施 例1同様の評価を行った。結果を表1に記載する。

【0062】 (膜構成)

第1層: SiO2層 (nd=0. 250λo: λo=4 10nm)

第2層:混合物層 (n d = 0. 125λo)

第3,5層:SiO2層(nd=0.325λo)

第7, 9層: SiO2層 (nd=0.300λo)

第11, 13層: SiO2層 (nd=0. 275λo)

第15, 17層: SiO2層 (nd=0.450λo)

第19, 21層: SiO2層 $(nd=0.250\lambda_0:\lambda_0=410nm)$

第2, 4層:混合物層 (nd=0.125λo)

第6, 8層:混合物層 (nd=0.193λο)

第10, 12層:混合物層 (nd=0.350λo)

第14, 16層:混合物層 (nd=0.325 lo)

第18,20層:混合物層 (nd=0.450λ₀) (蒸着条件)

SiO₂層:5×10⁻⁵ torr、5オングストロー ム/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 0. 5~2オングストローム/sec

蒸着温度40℃

【0063】〔実施例7〕基材上に、以下の膜構成で1 0多層膜を形成して多層増反射ミラーを製造し、実施例 1同様の評価を行った。結果を表1に記載する。 (膜構成)

第1層: SiO層 $(nd=0.250\lambda_0:\lambda_0=41)$

0 nm

第2層: A1反射膜層 (nd=0.200 lo)

第3層: SiO2層 (nd=0. 250λo)

第4層:混合物層 (nd=0.250 lo)

第5, 7, 9, 11層: SiO2層 (nd=0.250 λo)

16

第6, 8, 10, 12層:混合物層 (nd=0.250 λo)

(蒸着条件)

10 SiO2層: 5×10⁻⁵ torr、5オングストローム/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 0. 5~2オングストローム/sec

Al反射膜層: 2×10⁻⁵ Torr, 10~20オン グストローム/sec

蒸着温度40℃

【0064】 〔比較例1〕 製造例1で得られた基材の表面に、真空蒸着法により4層多層構造の光反射防止層を形成した。 膜構成は以下の通りである。

20 (膜構成)

第1層:混合物層 (n d = 0. 125λο:λο=53 0 n m)

第2層: SiO2層 (nd=0. 080λo)

第3層:混合物層 (nd=0.230 lo)

第4層: SiO2層 (nd=0.250λo)

(蒸着条件)

SiO2層: 5×10⁻⁵ torr、5オングストローム/sec

混合物層: 0. 8×10⁻⁴~1×10⁻⁴ torr、 30 0. 5~2オングストローム/sec

蒸着温度40℃

【0065】以上、本発明の実施例においては、SiO 2を第一層としても、タンタル混合物層を第一層とする 従来のものと同等若しくはそれ以上に膜の初期密着性及 び耐久性に優れていることが確認できる。光学性能に関しては、例えば反射防止膜の場合は、本発明実施例1の場合は反射率が低く反射防止効果に優れるが、比較例1 の従来のものは実施例1と比較しても反射率が大きく、 反射防止効果に劣っていることが確認でき、他の実施例 1においても、それぞれ目的とする光学性能に優れることが確認できる。

[0066]

【発明の効果】本発明によれば、多層薄膜の密着強度、 耐久性、及び光学性能に優れた積層体を提供することが できる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

テーマコード(参考)

G 0 2 B 5/30

G 0 2 B 1/10

Α

Fターム(参考) 2H042 DA08 DA11 DA15 DB01 DC02

DC12

2H048 GA04 GA05 GA11 GA14 GA19

GA36 GA43

2H049 BA05 BA43 BB62 BC10

2K009 AA08 AA09 BB12 CC03 DD03

4F100 AA17C AA20B AB01D AK02A

BA03 BA04 BA07 BA10A

BA10C EH36 EH66 GB41

GB90 JK06 JL00 JN00 JN06D

YY00C

RESULT LIST

2 results found in the Worldwide database for: JP2002321302 (priority or application number or publication number) (Results are sorted by date of upload in database)

TEMPERATURE SENSOR DEVICE AND TURNING DEVICE WITH THE SAME

Inventor: MORITA KOICHI

Applicant: NSK LTD

EC:

IPC: F16C19/52; G01K7/00; F16C19/00 (+3)

Publication info: JP2004156957 - 2004-06-03

POLYMER RESIN LAMINATED MATERIAL CONTAINING ALICYCLIC **STRUCTURE**

Inventor: HATAKE KOTARO

Applicant: NIPPON ZEON CO

EC:

IPC: B32B9/00; B32B27/00; G02B1/11 (+15)

Publication info: JP2002321302 - 2002-11-05

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide